

1/5/2 (Item 2 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0010667126 - Drawing available  
WPI ACC NO: 2001-275769/  
XRAM Acc No: C2001-112958  
New 4-tert-butoxy-4'-cyanobiphenyl useful for liquid crystals and  
as

monomer of side chain-type liquid crystal polymers

Patent Assignee: TOSOH CORP (TOYJ)

Inventor: EGUCHI H; HARA T

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date
JP 2000344727	A	20001212	JP 1999359389	A	19991217
200129	B				

Priority Applications (no., kind, date): JP 199985864 A  
19990329

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 2000344727	A	JA	12	0	

Alerting Abstract JP A

NOVELTY - 4-tertiary butoxy-4'-cyanobiphenyl (I) is new.

DESCRIPTION - 4-tertiary butoxy-4'-cyanobiphenyl of formula (I)  
is new.

<http://imagesrv.dialog.com/manager/getimage?ref=I70649400638911da99f600008361346f&f=351&type=PNG>

INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(1) preparation of (I) and

(2) preparation of 4-hydroxy-4'-cyanobiphenyl by de-  
isobutenation of (I)  
in the presence of an acid catalyst.

USE - (I) is used as an intermediate for liquid crystals and as  
a material for monomer of side chain-type liquid crystal polymers.

ADVANTAGE - High purity (I) is prepared efficiently and  
economically.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: NEW; TERT; BUTOXY;  
USEFUL; LIQUID; CRYSTAL; MONOMER; SIDE; CHAIN; TYPE; POLYMER

#### Class Codes

International Classification (Main): C07C-255/54

(Additional/Secondary): B01J-023/44, B01J-031/22, B01J-031/24,  
C07B-037/04, C07B-061/00, C07C-253/30

File Segment: CPI

DWPI Class: A41; E14; L03

Manual Codes (CPI/A-M): A01-E06; A01-E13; E10-A15E; L03-D01; N02-  
C01;

N02-F01; N02-F02; N04; N05-E01; N05-E03

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-344727  
(P2000-344727A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 255/54		C 0 7 C 255/54	4 H 0 0 6
B 0 1 J 23/44		B 0 1 J 23/44	X 4 H 0 3 9
31/22		31/22	X
31/24		31/24	X
C 0 7 C 253/30		C 0 7 C 253/30	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-359389	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成11年12月17日 (1999. 12. 17)	(72) 発明者	原 大治 山口県新南陽市土井2丁目15番4-207
(31) 優先権主張番号	特願平11-85864	(72) 発明者	江口 久雄 山口県新南陽市中囃町1番27
(32) 優先日	平成11年3月29日 (1999. 3. 29)	Fターム (参考)	4H006 AA01 AA02 AB64 AC13 AC22 AC23 BA02 BA21 BA25 BA29 BA37 BA44 BA45 BA46 BA48 BA53 BB11 BB15 BB19 BB22 BB24 BB61 BC34 BP30 4H039 CA19 CG20
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

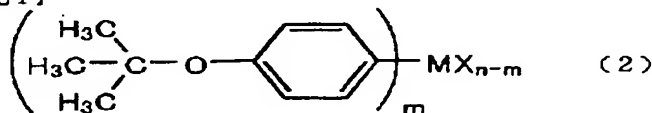
(54) 【発明の名称】 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニル及びその製造方法、並びに4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルへの変換が極めて容易であり、また、液晶等の電子材料、側鎖型液晶ポリマー等の機能性高分子用モノマー原料として極めて有用な化合物及びその製造方法を提供する。

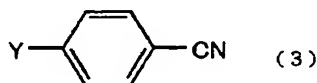
【解決手段】 下記一般式 (2)

【化1】



(式中、MはZn、B、Si又はSnであり、Xはハロゲン、ヒドロキシル基、アルコキシ基又は炭化水素基を表す。mは $1 \leq m \leq n$ なる数であり、nはMの価数に対応した2~4の数を表す。) で示される4-ターシャリープトキシフェニル金属化合物と下記一般式 (3)

【化2】

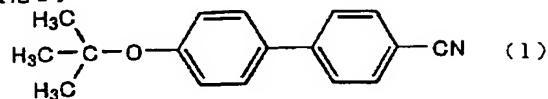


(式中、Yは、塩素原子、臭素原子、沃素原子又はトリフレートを表す。) で示される4-置換ベンゾニトリル化合物とを、Pd触媒、Ni触媒又はPd-Niバイメタル触媒の存在下、クロスカップリング反応させて4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記構造式 (1)

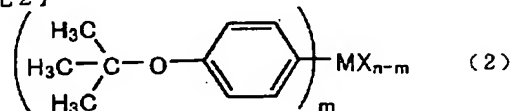
【化 1】



で示される 4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニル。

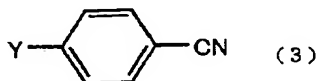
【請求項 2】 下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、MはZn、B、Si又はSnであり、Xはハロゲン、ヒドロキシル基、アルコキシ基又は炭化水素基を表す。mは $1 \leq m \leq n$ なる数であり、nはMの価数に対応した2~4の数を表す。)で示される4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物と下記一般式 (3)

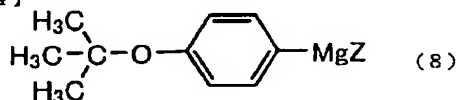
【化 3】



(式中、Yは塩素原子、臭素原子、沃素原子又はトリフレートを表す。)で示される4-置換ベンズニトリル化合物とを、Pd触媒、Ni触媒又はPd-Niバイメタル触媒の存在下、クロスカップリング反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの製造方法。

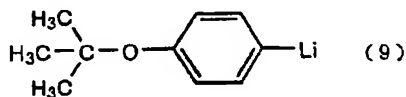
【請求項 3】 下記一般式 (8)

【化 4】



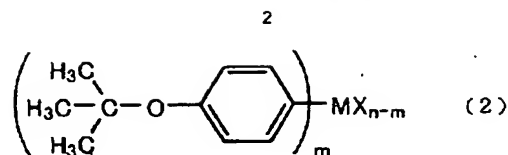
(式中、Yは塩素原子、臭素原子又は沃素原子を表す。)で示されるマグネシウム化合物、又は下記構造式 (9)

【化 5】



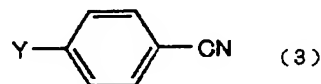
で示されるリチウム化合物を、亜鉛化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物及び錫化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式 (2)

【化 6】



(式中、MはZn、B、Si又はSnであり、Xはハロゲン、アルコキシ基、ヒドロキシル基又は炭化水素基を表す。mは $1 \leq m \leq n$ なる数であり、nはMの価数に対応した2~4の数を表す。)で示される4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物を得る工程、及び該4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物と下記一般式 (3)

【化 7】



(式中、Yは塩素原子、臭素原子、沃素原子又はトリフレートを表す。)で示される4-置換ベンズニトリル化合物とを、Pd触媒、Ni触媒又はPd-Niバイメタル触媒の存在下、クロスカップリング反応させる工程からなることを特徴とする請求項 1 に記載の4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの製造方法。

【請求項 4】 4-ターシャリーブトキシフェニルホウ素化合物を-30℃以上40℃以下の温度で調製することを特徴とする請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルを、酸触媒下、脱イソブテン反応させることを特徴とする4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶等の電子材料、側鎖型液晶ポリマー等の機能性高分子用モノマーの原料となる4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニル及びその製造方法、並びにそれを用いた4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】4-アルコキシ-4'-シアノビフェニル及び4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルの合成方法としては、以下のような方法が知られている。

【0003】i) 特開平1-39474号公報には、出発原料である4-酢酸ビフェニルを、プロモ化し、4-プロモ-4'-酢酸ビフェニルを得て、これを水酸化カリウムにより、4-プロモ-4'-オキシビフェニルカリウム塩として、沃化アルキルを反応させるか又は加水分解した後、シアン化銅で処理することで、4-アルコキシ-4'-シアノビフェニル及び4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルを得る方法が記載されている。

【0004】また、近年、有機金属化合物と有機ハライドを遷移金属触媒共存下、クロスカップリング反応によ

り合成する方法が数多く提案されている。例えば、

i i) ドイツ特許第 19607135 号明細書 (1990) に記載の方法では、p-メトキシマグネシウムブロミドと p-プロモベンゾニトリルを酢酸パラジウム/トリフェニルホスフィン系触媒下、クロスカップリング反応させ、4-メトキシ-4'-シアノビフェニルを得ている。しかしながら、この方法では、有機マグネシウム化合物が、シアノ基を求核攻撃するため、4-プロモ-4'-メトキシベンゾフェニウムの副生が避けられない。有機マグネシウムを用いた方法で、本副生成物の生成を抑えた方法としては、例えば、

i i i) Журнал органической химии, 31, 11 (1995) では、p-メトキシマグネシウムブロミドと p-ジプロモベンゼンをパラジウムビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン触媒下、クロスカップリング反応させ、4-プロモ-4'-メトキシ-ビフェニルを得、これをシアン化銅により、シアノ化する方が提案されている。

【0005】一方、有機マグネシウム化合物の如く、シアノ基を求核攻撃しない様な有機金属化合物を用い、p-ハロゲン化ベンゾニトリルとのクロスカップリング反応を行うことが提案されている。例えば、

i v) J. Organomet. Chem., 390, 389 (1990) の記載の方法において、p-メトキシフェニル亜鉛クロリドと p-プロモベンゾニトリルをテトラ (トリフェニルホスフィン) パラジウム触媒存在下のクロスカップリング反応により、ほぼ定量的に目的物である 4-メトキシ-4'-シアノビフェニルを得ている。また、

v) Tetrahedron Lett., 38, 3447 (1997) に記載の方法では、p-メトキシフェニルボレートと p-シアノトリフレートパラジウムビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン触媒下にクロスカップリング反応させ、4-メトキシ-4'-シアノビフェニルを高収率で得ている。さらに、

v i) 特開平 6-239766 号公報に記載の方法では、エチル (ジクロロ) (p-メトキシフェニル) シランと p-プロモベンゾニトリルを酢酸パラジウム/トリ-  
40  
-o-トリルホスフィン系触媒下のクロスカップリング反応により、4-メトキシ-4'-シアノビフェニルを得ている。

【0006】4-メトキシ-4'-シアノビフェニルは、脱メチル化反応により、4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルに誘導することができるが、この脱メチル化反応は、酢酸中で臭化水素酸で処理する等、操作及び後処理を考慮すれば、簡便な方法ではない。4-tert-  
50  
-ブトキシビフェニル誘導体としては、

v i i) 特開平 4-173756 号公報では、4-tert-ブトキシ-4'-フルオロビフェニルの製造方法が提案されているが、p-tert-ブトキシフェ

ニルマグネシウムハライドと p-ハロゲン化フルオロベンゼン、又は p-フルオロフェニルマグネシウムハライドと p-tert-ブトキシハロゲン化ベンゼンをパラジウムホスフィン触媒下にクロスカップリング反応させており、上述の如く、シアノ化体合成には、適用できないものである。

【0007】更に、4-シアノビフェニル誘導体としては、

v i i i) 特開平 6-49080 号方法では、表示用液晶組成物として、シアノビフェニルシロキサンを提案しており、その実施例において、有機マグネシウム化合物を経由した合成処方を採用している。この際も、有機マグネシウムによる p-プロモベンゾニトリルのシアノ基の求核攻撃する可能性があり、シアノビフェニル誘導体合成には、適当ではない。

【0008】

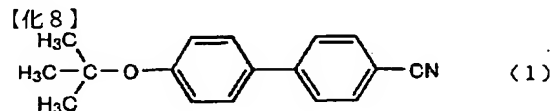
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来技術の問題を解決すること、すなわち、4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルへの変換が極めて容易であり、また、液晶等の電子材料、側鎖型液晶ポリマー等の機能性高分子用モノマー原料として極めて有用な化合物及びその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルが安定であり、定量的合成が可能なこと、殊にクロスカップリング反応を用いた方法により容易に合成できること、更に、酸触媒下、容易に 4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルに変換できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち、本発明は、下記構造式 (1)

【0011】



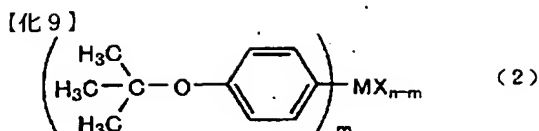
【0012】で示される 4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニル及びその製造方法、並びにそれを用いた 4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルの製造方法である。

【0013】本発明の 4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルは、4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルへの変換が極めて容易であり、また、液晶等の電子材料、側鎖型液晶ポリマー等の機能性高分子用モノマー原料として極めて有用である。

【0014】以下に本発明をさらに詳細に説明する本発明においては、下記一般式 (2)

【0015】

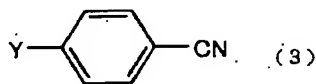
5



【0016】(式中、MはZn、B、Si又はSnであり、Xはハロゲン、ヒドロキシル基、アルコキシ基又は炭化水素基を表す。mは $1 \leq m \leq n$ なる数であり、nはMの価数に対応した2~4の数を表す。)で示される4-ターシャリープトキシフェニル金属化合物と下記一般式(3)

【0017】

【化10】



【0018】(式中、Yは塩素原子、臭素原子、沃素原子又はトリフレートを表す。)で示される4-置換ベンゾニトリル化合物とを、Pd触媒、Ni触媒又はPd-Niバイメタル触媒の存在下、クロスカップリング反応させるにより、上記構造式(1)に示される4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルを得る。

【0019】本発明の4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルは、例えば、4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルを硫酸等の酸触媒下にイソブテンにより、ヒドロキシル基をイソブチル化することによって合成することはできる。しかしながら、上記文献i)の如き合成方法で得られた4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルは、不純物として位置異性体を含む場合があり、また、フェノール構造のイソブテンを用いたイソブチル化反応は、平衡反応であり、定量的な反応とならず、高純度品を得るには不適当な場合がある。

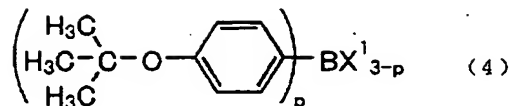
【0020】したがって、上記構造式(1)を有する高純度な4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルを合成するためには、上記一般式(2)で示される4-ターシャリープトキシフェニル基を有するホウ素化合物、亜鉛化合物、ケイ素化合物及び錫化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と、上記一般式(3)で示される4-置換ベンゾニトリル化合物とを、Pd触媒、Ni触媒又はPd-Niバイメタル触媒の存在下、クロスカップリング反応させる本発明の方法が好適に用いられる。

【0021】本発明の方法において使用される上記一般式(2)で示される4-ターシャリープトキシフェニル金属化合物のうち、ホウ素化合物としては、例えば、下記一般式(4)

【0022】

【化11】

6

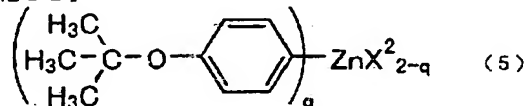


【0023】(式中、X<sup>1</sup>は、ヒドロキシル基、アルコキシ基又は炭化水素基を示し、pは3以下の正数を表す。)で示される化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジヒドロキシホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)ヒドロキシホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジメトキシホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)メトキシホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジエトキシホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)エトキシホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジ(n-プロポキシ)ホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(n-プロポキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジ(i-プロポキシ)ホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(i-プロポキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジ(n-ブトキシ)ホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(n-ブトキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジ(i-ブトキシ)ホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(i-ブトキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジ(sec-ブトキシ)ホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(sec-ブトキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジ(tert-ブトキシ)ホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(tert-ブトキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニル(ベンゼンジオキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニル(プロパンジオキシ)ホウ素、4-ターシャリープトキシフェニルジエチルホウ素、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)エチルホウ素、4-ターシャリープトキシフェニル(9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナリル)ホウ素等を挙げることができる。

【0024】亜鉛化合物としては、例えば、下記一般式(5)

【0025】

【化12】



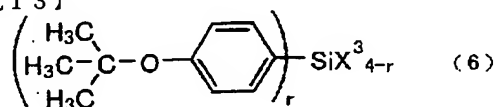
【0026】(式中、X<sup>2</sup>はハロゲン又は炭化水素基を表し、qは2以下の正数を表す。)で示される化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)亜鉛、(4-ターシャリープトキシフェニル)塩化亜鉛、(4-ターシャリープ

トキシフェニル) 臭化亜鉛、(4-ターシャリープトキシフェニル) 沃化亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(メチル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(エチル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(n-プロピル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(i-プロピル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(n-ブチル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(i-ブチル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(sec-ブチル) 亜鉛、4-ターシャリープトキシフェニル(tert-ブチル) 亜鉛等を挙げることができる。

【0027】ケイ素化合物としては、下記一般式(6)

【0028】

【化13】

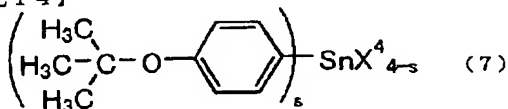


【0029】(式中、X<sup>3</sup>はハロゲン又は炭化水素基を示し、rは4以下の正数を表す。)で示される化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、4-ターシャリープトキシフェニル(エチル)ジクロシラン、4-ターシャリープトキシフェニル(ジエチル)クロシラン、4-ターシャリープトキシフェニルトリエチルシラン、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(エチル)クロシラン、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)ジエチルシラン、4-ターシャリープトキシフェニル(メチル)ジクロシラン、4-ターシャリープトキシフェニル(ジメチル)クロシラン、4-ターシャリープトキシフェニルトリメチルシラン、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)(メチル)クロシラン、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)ジメチルシラン、4-ターシャリープトキシフェニルトリクロシラン、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)ジクロシラン等を挙げることができる。

【0030】錫化合物としては、例えば、下記一般式(7)

【0031】

【化14】



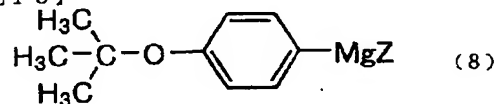
【0032】(式中、X<sup>4</sup>は炭化水素基を示し、rは4以下の正数を表す。)で示される化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、4-ターシャリープトキシフェニルトリメチルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル)ジメチルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル)メチルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリエチルスズ、ジ(4-ターシャリープ

トキシフェニル) ジエチルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) エチルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリ-n-プロピルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル) ジ-n-プロピルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) n-プロピルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリ-i-プロピルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル) ジ-i-プロピルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) i-プロピルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリ-n-ブチルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル) ジ-n-ブチルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) n-ブチルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリ-i-ブチルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル) ジ-i-ブチルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) i-ブチルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリ-sec-ブチルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル) ジ-sec-ブチルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) sec-ブチルスズ、テトラ(4-ターシャリープトキシフェニル) メチルスズ、4-ターシャリープトキシフェニルトリ-tert-ブチルスズ、ジ(4-ターシャリープトキシフェニル) ジ-tert-ブチルスズ、トリ(4-ターシャリープトキシフェニル) tert-ブチルスズ等を挙げることができる。

【0033】上記一般式(2)で示される4-ターシャリープトキシフェニル金属化合物の製造方法は特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(8)

【0034】

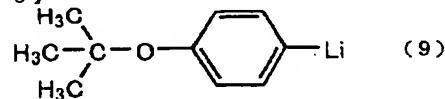
【化15】



【0035】(式中、Zは塩素原子、臭素原子又は沃素原子を表す。)で示されるマグネシウム化合物、又は下記構造式(9)

【0036】

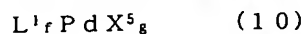
【化16】



【0037】で示されるリチウム化合物を、対応する亜鉛化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物又は錫化合物と反応させることによって調製することができる。本発明の方法によれば、従来、-78℃程度の極低温で行わなければならないアリルホウ素化合物の調製が、-30℃以上、さらには実施例で表すが如く0℃以上の温度で可能になる。

【0038】本発明の方法において、上記一般式(3)で示される4-置換ベンゾニトリルとしては、4-クロロベンゾニトリル、4-ブロモベンゾニトリル、4-ヨードベンゾニトリル、4-シアノフェニルトリフレートが挙げられる。

【0039】本発明の方法において、クロスカップリング反応の際に用いられるPd触媒、Ni触媒又はPd-Niバイメタル触媒としては、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(10)



(式中、fは0~6の整数、gはPdの価数に相当する数であり、Pdの価数は零価、一価又は二価である。X<sup>g</sup>はハロゲン原子、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、カルボン酸残基又はケトン残基であり、各々同一であっても異なっても良い。L<sup>f</sup>は、有機ホスフィン、有機ホスファイト、有機アルシン、有機アミン、有機ニトリル、有機イソシアニド、オレフィン、ジエン又はカルボニルであり、各々同一であっても異なっても良く、さらにこれらは架橋されていても良い。)で示される化合物、例えば、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)、ヘキサキス(2,6-キシリルイソシアニド)ニパラジウム(0)、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トリス(カルボニル)トリス(トリ-tert-ブチルホスフィン)ニパラジウム(0)、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、(フマル酸ジメチル)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム

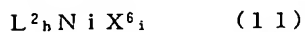
(0)、(メタクリル酸メチル)ビス(メチルジフェニルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス(トリエチルホスフィト)パラジウム(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィト)パラジウム(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス(トリシクロヘキシル)パラジウム(0)、テトラキス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス(トリ-n-ブチルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス(トリエチルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス(ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリシクロヘキシル)パラジウム(0)、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)パラジウム

(0)、ビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス(トリフェニルアルシン)パラジウム(0)、ビス(シクロオクタジエン)パラジウム(0)、ジクロロビス[ビス(ジメチルホスフィノ)メタン]ニパラジウム(1)、ジプロモビス[ビス(ジメチルホスフィノ)メタン]ニパラジウム(1)、ジョードビス[ビス(ジメチルホスフィノ)メタン]ニパラジウム(1)、ジクロロビス(トリフェニル

ルホスフィン)パラジウム(11)、プロモビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(11)、ジョードビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(11)、ジクロロ[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジプロモ[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジョード[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジクロロ[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジプロモ[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジョード[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジクロロビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(11)、プロモビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(11)、ジョードビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(11)、ジクロロ[1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジプロモ[1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジョード[1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジクロロ[1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジプロモ[1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジョード[1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(11)、ジプロモビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(11)、ジョードビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(11)、ジクロロ[1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジプロモ[1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジョード[1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]パラジウム(11)、ジクロロ[1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジプロモ[1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジョード[1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン]パラジウム(11)、ジクロロビス(トリメチルホスフィン)パラジウム(11)、ジプロモビス(トリメチルホスフィン)パラジウム(11)、ジョードビス(トリメチルホスフィン)パラジウム(11)、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(11)、ジプロモビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(11)、ジョードビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(11)、ジクロロビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(11)、ジプロモビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(11)、ジョードビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(11)、ジクロロビス

(トリn-ブチルホスフィン)パラジウム(II)、ジプロモビス(トリn-ブチルホスフィン)パラジウム(II)、ジヨードビス(トリn-ブチルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(メチルジフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジプロモビス(メチルジフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジヨードビス(メチルジフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ジメチルフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジプロモビス(ジメチルフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジヨードビス(ジメチルフェニルホスフィン)パラジウム(II)、クロロ(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、プロモ(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ヨード(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジメチルビス(トリメチルホスフィン)パラジウム(II)、テトラメチレンビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、塩化パラジウム(II)、パラジウムカーボン等を挙げることができ、これらの二種以上の混合物及び複核錯体の使用も本発明の範囲に含まれる。

【0040】また、下記一般式(11)



(式中、hは0～6の整数、iはNiの価数に相当する数であり、Niの価数は零価、一価又は二価である。X<sup>6</sup>は、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基であり、同一であっても異なっても良い。L<sup>2</sup>は、置換ホスフィン配位子、カルボニル配位子、アミン配位子であり、同一であっても異なっても良く、置換ホスフィン配位子の場合、架橋されていても良い。)で示される有機ニッケル錯体、例えば、トリカルボニル(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、二窒素ビス[ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(0)]、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)、(シクロドデカトリエン)ニッケル(0)、塩化トリス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(I)、臭化トリス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(I)、沃化トリス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(I)、二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二臭化[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二沃化[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二塩化[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル

(II)、二臭化[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二沃化[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二塩化ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化[1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二臭化[1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二沃化[1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二塩化[1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二臭化[1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二沃化[1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二塩化[1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二臭化[1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二沃化[1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、二塩化[1, 3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二臭化[1, 3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二沃化[1, 3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、二塩化ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化ビス(トリメチルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリメチルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリメチルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化ビス(トリエチルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリエチルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリエチルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化ビス(トリi-プロピルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリi-プロピルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリi-プロピルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化ビス(トリn-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(トリn-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(トリn-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化ビス(メチルジフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(メチルジフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(メチルジフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化ビス(ジメチルフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二臭化ビス(ジメチルフェニルホスフィン)ニッケル(II)、二沃化ビス(ジメチルフェニルホスフィン)ニッケル(II)、塩化(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(I

10

20

30

40

50



1)、臭化(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、沃化(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、ジメチルビス(トリメチルホスフィン)ニッケル(II)、テトラメチレンビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、塩化(シクロペンタジエニル)(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、メチル(シクロペンタジエニル)(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、塩化(ヒドリド)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(II)、二塩化(2, 2'-ビピリジル)ニッケル(II)、二臭化(2, 2'-ビピリジル)ニッケル(II)、二沃化(2, 2'-ビピリジル)ニッケル(II)、ジエチル(2, 2'-ビピリジル)ニッケル(II)等を挙げることができ、これらの二種以上の混合物及び二臭化ビス[2-(エトキシカルボニル)アリル]ニッケル塩の如き、複核錯体の使用も本発明の範囲に含まれる。

【0041】さらに、上記パラジウム化合物とニッケル化合物を混合したもの、錯体化させたもの、及び粘土鉱物等の担体に担持させたものを用いることも本発明の範囲に含まれる。

【0042】上記一般式(2)で示される4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物と上記一般式(3)で示される4-置換ベンゾニトリル化合物をクロスカップリング反応させる際の反応条件は、特に限定するものではないが、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下又は大気下条件で、有機反応及び錯体合成で一般的な溶媒、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、n-デカン、ベンゼン、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、n-ブチルメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、トリエチルアミン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の溶媒中で、-85~200℃、好ましくは、-50~150℃の温度範囲で行うことができる。また、上述した溶媒を混合した系を用いることもできる。

【0043】クロスカップリング反応の際に使用する触媒量は、特に限定されるものではないが、上記一般式(2)で示される4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物1molに対し、パラジウム及び/又はニッケルが0.0001~1molとなるような範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは、0.001~0.1molの範囲である。

【0044】本発明の方法において、上記一般式(2)で示される4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物が4-ターシャリーブトキシフェニルホウ素化合物である場合、触媒成分としてパラジウム及び/又はニッケル触媒に加えて塩基性化合物を用い、そして反応溶媒と

して水、アルコール類等の活性水を有する極性溶媒を加えることが好ましい。この場合、目的物である顕著な4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの収率向上が見られる場合がある。使用する塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化タリウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸タリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、リン酸カリウム等のリン酸塩、ナトリウムエトキシド、ナトリウム-tert.-ブトキシド、カリウム-tert.-ブトキシド等のアルコキシド化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のカルボン酸塩、トリエチルアミン等のアミン化合物を挙げることができる。活性水を有する極性溶媒としては、水、メタノール、エタノール、エチレンジアミン等を挙げることができる。

【0045】本発明の方法において、上記一般式(2)で示される4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物、上記一般式(3)で示される4-置換ベンゾニトリル、及び触媒系の反応系への投入の条件は特に限定されないが、4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物に触媒系を投入し、その後、4-置換ベンゾニトリルを滴下する方法、4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物に予め触媒系と4-置換ベンゾニトリルを溶媒で希釈混合したものを滴下する方法、溶媒で4-ターシャリーブトキシフェニル金属化合物と4-置換ベンゾニトリルを混合希釈したものに触媒系を投入し、クロスカップリング反応を開始させる方法等の如何なる投入混合形態をも使用できる。

【0046】そして、本発明の方法によって得られた4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルは、アセトン等の良溶媒に溶解させたのち、塩酸、硫酸等の酸を触媒として脱ブチル化することにより、4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルとすることができる。

【0047】

【実施例】以下に実施例を表すが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0048】実施例1

(有機マグネシウム化合物の合成) 窒素雰囲気下、還流冷却器、滴下漏斗、攪拌装置を備えた500mlのフラスコに、マグネシウムの21.4g(0.880mol)とテトラヒドロフラン69.2g(0.960mol)を仕込み、攪拌開始後、これに滴下漏斗より、4-ターシャリーブトキシクロロベンゼン149.2g(0.800mol)とエチルプロマイド4.36g(0.0400mol)をテトラヒドロフラン138.5g(1.92mol)で希釈した溶液を、テトラヒドロフラン還流条件下に、2時間かけて滴下し、引き続き、同還流条件下で4時間攪拌し、4-ターシャリーブトキシフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液を得た。

【0049】(有機亜鉛化合物の合成) 窒素気流下20

0 ml のシュレンク管に、上記で調製した 4-ターシャリープトキシフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液 45.0 mmol を取り、マグネチックスターにより攪拌しつつ、これにテトラメチルエチレンジアミン 1.57 g (13.5 mmol) を加えた後、滴下漏斗より、塩化亜鉛 6.13 g (45.0 mmol) をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解させた溶液を室温にて 30 分間で滴下し、更に 1 時間攪拌した。

【0050】(クロスカップリング反応) 窒素気流下、調製した 4-ターシャリープトキシフェニル塩化亜鉛をオイルバスで 55℃ とし、これにジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.316 g (0.450 mmol) を添加し、滴下漏斗より、4-プロモベンゾニトリル 8.19 g (45.0 mmol) をテトラヒ

ドロフラン 30 ml に溶解させた溶液を同温度にて 30 分間で滴下した。滴下終了後、更に同温度で 1 時間攪拌した。反応終了の後、1 N の塩酸水溶液を投入し、反応を停止させ、トルエンとジエチルエーテル混合溶媒で目的物である 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルを抽出した。得られた溶液を硫酸マグネシウムによる乾燥の後、生成した 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルをガスクロマトグラフ内部標準法により定量したところ、8.32 g (33.1 mmol) であり、これは、収率 73.6% に相当した。結果を表 1 に表す。

【0051】

【表 1】

	(4- <sup>t</sup> BuOPh) <sub>m</sub> MX <sub>n-m</sub> 合成反応		クロスカップリング反応		4- <sup>t</sup> BuOPhPhCN 収率 (%)
	化合物	反応温度 (°C)	触媒	反応温度 (°C)	
実施例 1	4- <sup>t</sup> BuOPhZnCl	室温	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	73.6
実施例 2	4- <sup>t</sup> BuOPhZnBr	室温	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	74.9
実施例 3	4- <sup>t</sup> BuOPhZnBr	室温	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	室温	86.7
実施例 4	4- <sup>t</sup> BuOPhZnI	室温	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	82.2
実施例 5	(4- <sup>t</sup> BuOPh) <sub>2</sub> Zn	5	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	99.2
比較例 1	4- <sup>t</sup> BuOPhMgCl	-	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	0
実施例 6	4- <sup>t</sup> BuOPhZnCl	室温	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	55	51.5
実施例 7	4- <sup>t</sup> BuOPhZnBr	室温	Pd(OAc) <sub>2</sub>	55	35.1
実施例 8	4- <sup>t</sup> BuOPhZnBr	5	Pd(OAc) <sub>2</sub> /4 <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	室温	85.8
実施例 9	(4- <sup>t</sup> BuOPh) <sub>2</sub> Zn	5	Pd(OAc) <sub>2</sub> /2P(OEt) <sub>3</sub> /6 <sup>t</sup> BuLi	還流	79.5
実施例 10	4- <sup>t</sup> BuOPhB(OH) <sub>2</sub>	-78	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	還流	92.2
実施例 11	4- <sup>t</sup> BuOPhB(OH) <sub>2</sub>	-78	Pd/C	還流	70.2
実施例 12	4- <sup>t</sup> BuOPhB(OMe) <sub>2</sub>	3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	還流	89.5
比較例 2	4- <sup>t</sup> BuOPhB(OMe) <sub>2</sub>	50	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	還流	41.0
実施例 13	4- <sup>t</sup> BuOPhB(OMe) <sub>2</sub>	3	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	還流	87.1
実施例 14	4- <sup>t</sup> BuOPhB(OMe) <sub>2</sub>	3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	還流	93.6
実施例 15	(4- <sup>t</sup> BuOPh) <sub>3</sub> B	3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	還流	86.4
実施例 16	4- <sup>t</sup> BuOPhBEt <sub>2</sub>	3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	還流	86.2

【0052】(4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルの同定) 上記の 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルの溶液からエバポレータにより、溶媒であるトルエンとジエチルエーテルを留去させ、得られた固体をヘキサン (70%) とアセトン (30%) 混合溶媒系より再結晶させた。得られた 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニル再結晶物は、白色固体であり、ガスクロマトグラフにより純度 99% であることが確認された。

【0053】更に、この 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニル再結晶物の融点及びスペクトルデータを採取したところ以下のとおりであった。

【0054】融点 = 113℃、GC-MS 測定; m/z (Max) = 251

元素分析 C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO wt %;

Found (C 81.5, H 6.9, N 5.4, O 6.2),

Calcd (C 81.2, H 6.8, N 5.6, O 6.4)

<sup>1</sup>H-NMR; 1.41 ppm (s, 9H), 7.10 ppm (d, 2H), 7.52 ppm (d, 2H), 7.67 ppm (m, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR; 29.4 ppm (CH<sub>3</sub>), 79.5 ppm (C), 110.9 ppm (C), 119.5 ppm (CN), 124.8 ppm (2CH), 127.8 ppm (2CH), 128.2 ppm (2CH), 133.0 ppm (2CH), 135.0 ppm (C), 145.7 ppm (C), 156.7 ppm (C)

IR (cm<sup>-1</sup>); 3058, 2982, 2935, 2230 (CN), 1601, 1493, 1368, 1248, 1183, 897, 833, 713, 553

実施例 2

実施例 1 の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛 6.13 g (45.0 mmol) に変えて臭化亜鉛 0.1 g (45.0 mmol) としたこと以外は、実施例 1 と同様に 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率 74.9% であった。結果を表 1 にあわせて表す。

## 【0055】実施例3

実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)に変えて臭化亜鉛10.1g(45.0mmol)としたこと、及び実施例1のクロスカップリング反応において4-プロモベンゾニトリル溶液の滴下温度及び反応温度の55℃を室温に、その反応時間を1時間から23時間としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率86.7%であった。結果を表1にあわせて表す。

## 【0056】実施例4

実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)に変えて沃化亜鉛14.4g(45.0mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率82.2%であった。結果を表1にあわせて表す。

## 【0057】実施例5

実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)に変えて沃化亜鉛8.62g(27.0mmol)としたこと及びその溶液を滴下する際の内温を5℃に維持したこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率99.2%であった。結果を表1にあわせて示す。

## 【0058】比較例1

実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)を加えないこと、すなわち、有機亜鉛化合物を用いずに4-ターシャリーブトキシフェニルマグネシウムクロリドをそのまま用いたこと以外は、実施例1と同様に反応を行ったが、4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの生成は確認されなかった。結果を表1にあわせて表す。

## 【0059】実施例6

実施例1のクロスカップリング反応において、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.316g(0.450mmol)に変えて、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル0.499g(0.450mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率51.5%であった。結果を表1にあわせて表す。

## 【0060】実施例7

実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)に変えて臭化亜鉛10.1g(45.0mmol)としたこと、及び実施例1のクロスカップリング反応においてジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.316g(0.450mmol)に変えて、酢酸パラジウム0.101g(0.450mmol)としたこと以外は、実施例1

と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率35.1%であった。結果を表1にあわせて表す。

## 【0061】実施例8

実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)に変えて臭化亜鉛10.1g(45.0mmol)としたこと及びその溶液を滴下する際の内温を5℃に維持したこと、更に実施例1のクロスカップリング反応においてジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.316g(0.450mmol)に変えて、酢酸パラジウム0.101g(0.450mmol)とトリターシャリーブチルホスフィン0.364g(1.80mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率85.8%であった。結果を表1にあわせて示す。

## 【0062】実施例9

(クロスカップリング反応用触媒の調製) 100mlのシュレンク管にトルエン10ml、テトラヒドロフラン10ml及び亜リン酸トリエチル0.105g(0.90mmol)を仕込み、これに攪拌しつつ、1.48mol/Lのターシャリーブチルリチウムのペンタン溶液を1.82ml(2.70mmol)を室温にてゆっくりと加えた。これに酢酸パラジウム(II)0.101g(0.450mmol)を添加し、室温で5分攪拌し、クロスカップリング反応用触媒とした。

【0063】(有機亜鉛化合物の合成) 実施例1の有機亜鉛化合物の合成において、塩化亜鉛6.13g(45.0mmol)に変えて臭化亜鉛6.08g(27.0mmol)としたこと及びその溶液を滴下する際の内温を5℃に維持したこと以外は、実施例1と同様に有機亜鉛化合物を合成した。

【0064】(クロスカップリング反応) 実施例1のクロスカップリング反応においてジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.316g(0.450mmol)に変えて、上記のクロスカップリング用触媒を用いたこととしたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率79.5%であった。結果を表1にあわせて示す。

## 【0065】実施例10

(有機マグネシウム化合物の合成) 実施例1の有機マグネシウム化合物の合成と全く同様に4-ターシャリーブトキシフェニルマグネシウムクロリドを合成し、以下の反応に用いた。

【0066】(有機ホウ素化合物の合成) 窒素気流下200mlのシュレンク管に、上記で調製した4-ターシャリーブトキシフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液60.0mmolを取り、マグネチックスターラにより攪拌しつつ、ドライアイスメタノール

浴により、 $-78^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。滴下漏斗より、トリメトキシホウ素  $5.92\text{ g}$  ( $57.0\text{ mmol}$ ) をジエチルエーテル  $20\text{ ml}$  に希釈した溶液を  $-78^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の条件で滴下した。滴下終了の後、5 時間で  $0^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、 $0^{\circ}\text{C}$  にて 1 時間攪拌した。

【0067】1 N の塩酸水溶液で反応を停止した後、ジエチルエーテルで目的物であるジヒドロキシ（ターシャリープトキシフェニル）ホウ素を抽出し、エバポレータでジエチルエーテルを留去して、ジヒドロキシ（ターシャリープトキシフェニル）ホウ素の白色固体を得た。この白色固体を、ヘキサンとアセトンとの混合溶媒より再結晶し、ジヒドロキシ（ターシャリープトキシフェニル）ホウ素  $8.82\text{ g}$  ( $45.5\text{ mmol}$ ) を得た。収率は  $75.9\%$  に相当する。

【0068】（クロスカップリング反応）還流冷却器を備えた  $200\text{ ml}$  のシュレンク管に、マグネチックスターで攪拌しつつ、上記で調製した調製したジヒドロキシ（ターシャリープトキシフェニル）ホウ素  $1.94\text{ g}$  ( $10.0\text{ mmol}$ )、4-ブロモベンゾニトリル  $1.82\text{ g}$  ( $10.0\text{ mmol}$ )、テトラヒドロフラン  $20\text{ ml}$ 、エタノール  $30\text{ ml}$ 、炭酸ナトリウム  $2.12\text{ g}$  ( $20.0\text{ mmol}$ ) を  $20\text{ ml}$  の純水に溶解させた水溶液を混合し、これにテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム  $0.116\text{ g}$  ( $0.100\text{ mmol}$ ) を添加した後、オイルバスにて還流条件下、2 時間攪拌した。反応終了の後、1 N の塩酸水溶液を投入し、反応を停止させ、トルエンとジエチルエーテル混合溶媒で目的物である 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルを抽出した。得られた溶液を硫酸マグネシウムによる乾燥の後、生成した 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルをガスクロマトグラフ内部標準法により定量したところ、 $2.31\text{ g}$  ( $9.22\text{ mmol}$ ) であり、これは、収率  $92.2\%$  に相当した。結果を表 1 にあわせて表す。

#### 【0069】実施例 11

実施例 10 のクロスカップリング反応において、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム  $0.116\text{ g}$  ( $0.100\text{ mmol}$ ) に変えて、パラジウムカーボン ( $\text{Pd } 10.0\text{ wt}\%$ )  $0.106\text{ g}$  ( $\text{Pd } 0.100\text{ mmol}$ ) としたこと以外は、実施例 7 と同様に 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率  $70.2\%$  であった。結果を表 1 にあわせて表す。

#### 【0070】実施例 12

（有機マグネシウム化合物の合成）実施例 1 の有機マグネシウム化合物の合成と全く同様に 4-ターシャリープトキシフェニルマグネシウムクロリドを合成し、以下の反応に用いた。

【0071】（有機ホウ素化合物の合成）窒素雰囲気下、還流冷却器、滴下漏斗、攪拌装置を備えた  $300\text{ ml}$

1 のフラスコに、上記で調製した 4-ターシャリープトキシフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液  $60.0\text{ mmol}$  を取り、攪拌しつつ、氷浴により、 $3^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。滴下漏斗より、トリメトキシホウ素  $6.23\text{ g}$  ( $60.0\text{ mmol}$ ) をテトラヒドロフラン  $50\text{ ml}$  に希釈した溶液を  $3^{\circ}\text{C}$ 、2 時間の条件で滴下した。滴下終了の後、室温にて 1 時間攪拌した。こうして合成したジメトキシ（ターシャリープトキシフェニル）ホウ素を次のクロスカップリング反応にそのまま用いた。

【0072】（クロスカップリング反応）上記のジメトキシ（ターシャリープトキシフェニル）ホウ素のテトラヒドロフラン溶液に炭酸ナトリウム  $6.36$  ( $60.0\text{ mmol}$ ) を  $50\text{ ml}$  に希釈した水溶液を室温にて加え、10 分間攪拌した。

【0073】これに 4-ブロモベンゾニトリル  $10.9\text{ g}$  ( $60.0\text{ mmol}$ )、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム  $0.693\text{ g}$  ( $0.600\text{ mmol}$ )、エタノール  $50\text{ ml}$  を添加し、オイルバスにより昇温して、還流条件下で 2 時間攪拌した。反応終了の後、1 N の塩酸水溶液を投入し、反応を停止させ、トルエンとジエチルエーテル混合溶媒で目的物である 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルを抽出した。得られた溶液を硫酸マグネシウムによる乾燥の後、生成した 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルをガスクロマトグラフ内部標準法により定量したところ、 $15.0\text{ g}$  ( $59.7\text{ mmol}$ ) であり、これは、収率  $99.5\%$  に相当した。結果を表 1 にあわせて表す。

#### 【0074】比較例 2

実施例 9 の有機ホウ素化合物の合成において、反応温度  $3^{\circ}\text{C}$  に変えて、 $50^{\circ}\text{C}$  としたこと以外は、実施例 9 と同様に 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率  $41.0\%$  であった。結果を表 1 にあわせて表す。

#### 【0075】実施例 13

実施例 12 のクロスカップリング反応において、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム  $0.693\text{ g}$  ( $0.600\text{ mmol}$ ) に変えて、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム  $0.421\text{ g}$  ( $0.600\text{ mmol}$ ) としたこと以外は、実施例 12 と同様に 4-ターシャリープトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率  $87.1\%$  であった。結果を表 1 にあわせて表す。

#### 【0076】実施例 14

実施例 12 のクロスカップリング反応において、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム  $0.693\text{ g}$  ( $0.600\text{ mmol}$ ) に変えて、酢酸パラジウム  $0.135\text{ g}$  ( $0.600\text{ mmol}$ ) としたこと以外は、実施例 12 と同様に 4-ターシャリープトキシ-

4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率93.6%であった。結果を表1にあわせて表す。

【0077】実施例15

実施例12の有機ホウ素化合物の合成において、トリメトキシホウ素の添加量を6.23g(60.0mmol)から2.08g(20.0mmol)としたこと及び実施例12のクロスカップリング反応においてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.693g(0.600mmol)に変えて、酢酸パラジウム0.135g(0.600mmol)としたこととしたこと以外は、実施例12と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率86.4%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0078】実施例16

実施例12の有機ホウ素化合物の合成において、トリメトキシホウ素6.23g(60.0mmol)に変えて、ジエチルメトキシホウ素6.00g(60.0mmol)としたこと及び実施例12のクロスカップリング反応においてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.693g(0.600mmol)に変えて、酢酸パラジウム0.135g(0.600mmol)としたこととしたこと以外は、実施例12と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率86.2%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0079】実施例17

(4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルの合成) 還

流冷却器を備えた200mlのシュレンク管に、実施例1で得た4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの再結晶5.02g(20.0mmol)を仕込み、マグネチックスターラで攪拌しつつ、アセトン100mlに溶解させた。このアセトン溶液に35.6wt%塩酸水溶液を1.50g添加し、50℃で8時間攪拌させた。反応終了の後、反応液を純水300ml中に加え、目的物である4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルを析出させた。析出した固体を濾別し、純水で洗浄した後、150℃で12時間乾燥させた。得られた4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルは、3.64g(18.6mmol)であり、単離収率93.2%であった。また、その<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、ターシャリーブチルに由来するピークが完全に消失し、公知の4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルのピークパターンと完全に一致した。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、以下の顕著な効果が奏される。

【0081】すなわち、本発明の第一の効果としては、液晶中間体である4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニルや側鎖型液晶ポリマーのモノマーの原料として極めて有用な4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルを極めて高純度に提供できる。

【0082】また第二の効果としては、4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルを合成するにあたり、極めて効率的で、経済的なクロスカップリング反応処方を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

// C 0 7 B 37/04

C 0 7 B 37/04

B

61/00

3 0 0

61/00

3 0 0